

# Möglichkeiten zur Heißentschwefelung von Kohlegas (Kurzfassung)

Schwerdtfeger, Klaus

Veröffentlicht in:  
Jahrbuch 1987 der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.59-66



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

11.7.1987 in Clausthal-Zellerfeld

## **Möglichkeiten zur Heißentschwefelung von Kohlegas**

**(Kurzfassung)**

Von **Klaus Schwerdtfeger**

Kohle ist als Energieträger oder Chemierohstoff nicht universell einsetzbar. Dies ist aber der Fall, wenn die Kohle vergast wird. Das entstehende Gas kann als Brenngas, als Energieträger im Kraftwerk, als Synthesegas für die chemische Industrie und als Reduktionsmittel in der Metallurgie benutzt werden. Störend wirkt sich bei allen Anwendungen der Schwefelgehalt des Gases aus. Bei einem Schwefelgehalt der Kohle von 1% beträgt die Schwefelwasserstoffkonzentration des Gases ca. 0.3 Vol.-%. Eine Entschwefelung des Gases ist mit naßchemischen Verfahren bei tiefen Temperaturen möglich. Wird aber das Gas unmittelbar nach seiner Erzeugung bei hoher Temperatur eingesetzt, so ist eine Heißentschwefelung zweckmäßig, da hierbei die durch Abkühlen und Wiederaufheizen entstehenden Energieverluste sowie die Abscheidung von Spaltungskohlenstoff (bei stark reduzierenden Gasen) vermieden werden. Besonders vorteilhaft ist eine Heißentschwefelung des Gases im kombinierten Gas-Dampfturbinenkraftwerk. **Bild 1** zeigt das vereinfachte Schema eines solchen Kraftwerkes. Nach den derzeitigen Projektierungsvorschlgen wird das Gas naßchemisch entschwefelt. Es muß dazu nach dem Austritt aus dem Kohlevergaser in zwei Stufen abgekühlt werden (HT, NT). Das geschieht in einer komplizierten Anlage, die aus mehreren Wärmeaustauschern und weiteren Aggregaten besteht. In der Alternative würde dieses System durch eine einfachere Heigasentschwefelung ersetzt, in der das Gas auf demselben Temperatur- und Druckniveau, mit dem es aus dem Kohlevergaser austritt, gereinigt würde. Zur Zeit gibt es keine praktikable Technologie für eine Heißentschwefelung.

### **Heißentschwefelung mit festem Kalk**

Eine Heißentschwefelung ist prinzipiell möglich mit festen Oxiden und Carbonaten, flüssigen Oxiden (Schlacken) und Salzschnelzen, festen Metallen und Metallschnelzen. Das wichtigste schwefelhaltige Molekül in wasserstoffhaltigen Gasen ist der Schwefelwasserstoff. Vielfach untersucht wurde die Entschwefelung mit Kalk. Sie verläuft nach der Gleichung



und führt zu sehr geringen H<sub>2</sub>S-Gehalten, wenn das Gas wenig H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> enthält, z.B. liegt der thermodynamisch erreichbare Endgehalt bei einem Ausgangsgehalt von 0.3% H<sub>2</sub>S bei 1200 K bei 0.00059%.

Schwierigkeiten bestehen im Zusammenhang mit der Weiterverwendung des CaS-haltigen Produktes, da CaS nicht deponiert werden kann und auch nicht ohne weiteres

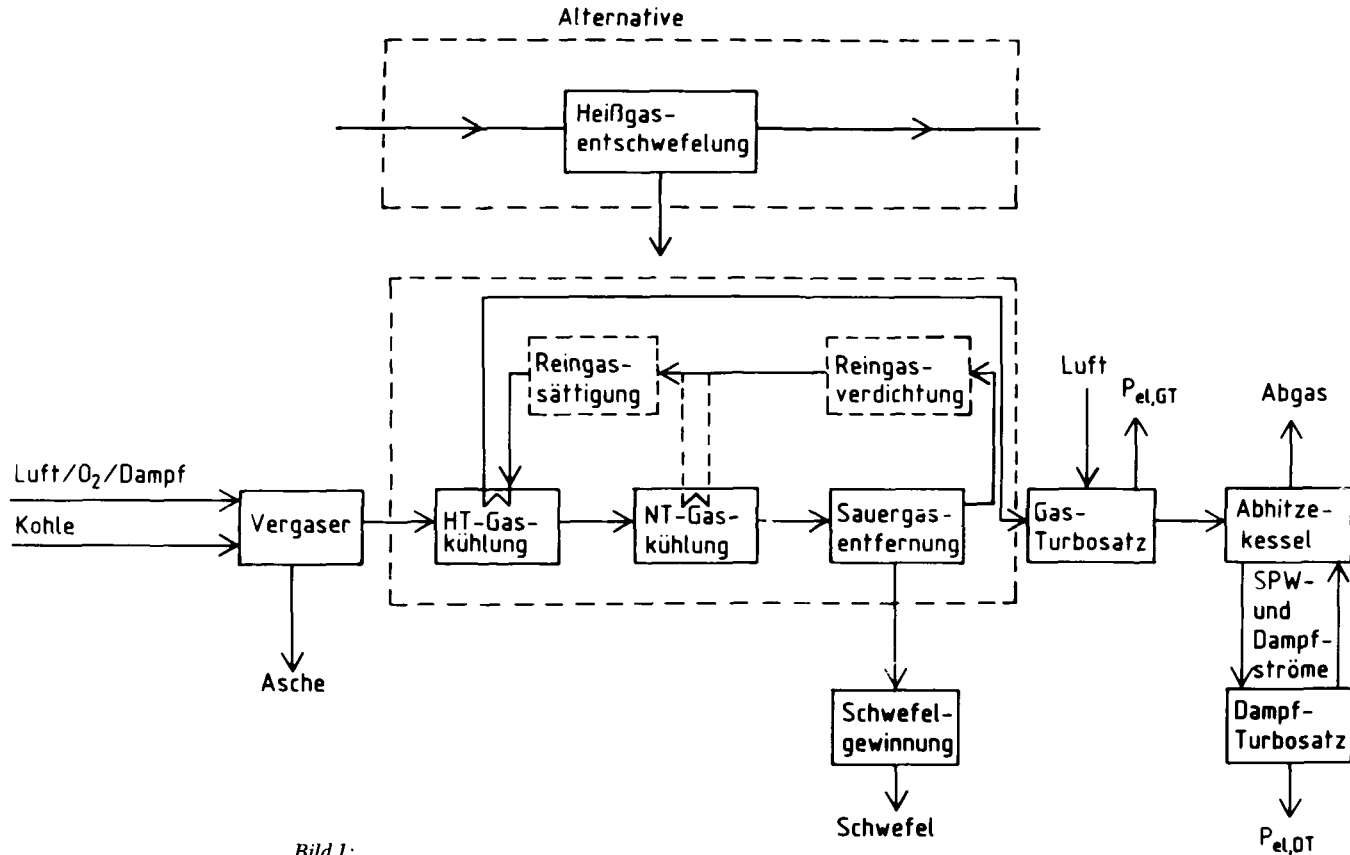


Bild 1:  
Schema eines Kombi-Kraftwerkes.

zu Sulfat (Gips) oxidierbar ist. Wünschenswert wäre die **Regeneration** zu CaO. Am einfachsten wäre eine einstufige Regeneration entsprechend der Gleichung



Da die hierfür notwendigen Temperaturen zu hoch sind, ist ein solcher Prozeß unpraktisch. Bei einer zweistufigen Regeneration würde man bei Temperaturen von 1000 bis 1200°C das CaS zunächst mit Luft anoxidieren, d. h. zum Teil in CaSO<sub>4</sub> überführen:



Danach würde das Sulfat mit dem übriggebliebenen Sulfid zu CaO und SO<sub>2</sub> reagieren gemäß



Diese Reaktion muß bei niedrigem O<sub>2</sub>-Partialdruck durchgeführt werden. Das sich bildende SO<sub>2</sub> wird also mit Inertgas oder durch Absaugen ausgetragen.

In eigenen Versuchen wurden Aufschwefelung und Regeneration von Kalkteilchen thermogravimetrisch untersucht, **Bild 2**. Die Aufschwefelung erfolgte mit H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-Gemisch, welches 0.6% H<sub>2</sub>S enthielt, bei 1000°C, die Oxidation mit Luft bei 1160°C. Anschließend wurde mit Argon gespült. Das Bild zeigt den Gewichtsverlauf über mehrere Zyklen. Es ist ersichtlich, daß die Schwefelaufnahme in der Aufschwefelungsphase mit zunehmender Zyklenzahl abnimmt. Dieser Befund wurde auch von anderen Autoren festgestellt. Der Abfall an Reaktivität ist auf Sintervorgänge zurückzuführen, durch welche die Porosität und innere Oberfläche verringert werden. Eine zweistufige Regeneration nach dem vorgeschlagenen Schema ist, jedenfalls über mehrere Zyklen, nicht ohne weiteres durchführbar.

Zielsetzung der Arbeit war, einen kalkhaltigen Absorber zu entwickeln, der seine Reaktivität behält. Es zeigte sich, daß durch bestimmte Zusätze eine Reaktivitätsverbesserung erzielt werden kann.

In **Bild 3** werden Ergebnisse thermogravimetrischer Versuche dargestellt, welche mit einem solchen modifizierten Kalk erhalten wurden. Die Aufschwefelung erfolgte mit H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-Gas im Kurventeil a. Dann wurde mit Luft kurz oxidiert, Kurventeil b. Dabei sinkt zuerst das Gewicht, dann steigt es an. Zuerst wird also überwiegend CaO, dann überwiegend CaSO<sub>4</sub> gebildet. Im Bereich c sollen Sulfat und übriggebliebenes Sulfid zu Oxid reagieren. Das dabei freiwerdende SO<sub>2</sub> wird mit Stickstoff ausgetragen. Im ersten Zyklus ist die Aufschwefelungsgeschwindigkeit etwas geringer. Die 9 weiteren Zyklen sehen sehr ähnlich aus. Dann wurde der Versuch abgebrochen. Die Reaktivität bleibt also erhalten.

Mit dem neuen Entschwefelungsmittel wurden Versuche in einem Festbettreaktor durchgeführt, wobei während der Entschwefelungsphase das Abgas auf H<sub>2</sub>S und während der Regenerationsphase auf SO<sub>2</sub> analysiert wurde. **Bild 4** zeigt die H<sub>2</sub>S-Gehalte während der Entschwefelungsphase. Sie sind zunächst sehr niedrig und liegen in der Nähe der Gleichgewichtskonzentration von 0.003%. Der Durchbruch erfolgt recht scharf nach ca. 10 Stunden. Bis zum 4. Zyklus ändert sich wenig, danach verschlechtert sich das Verhalten.

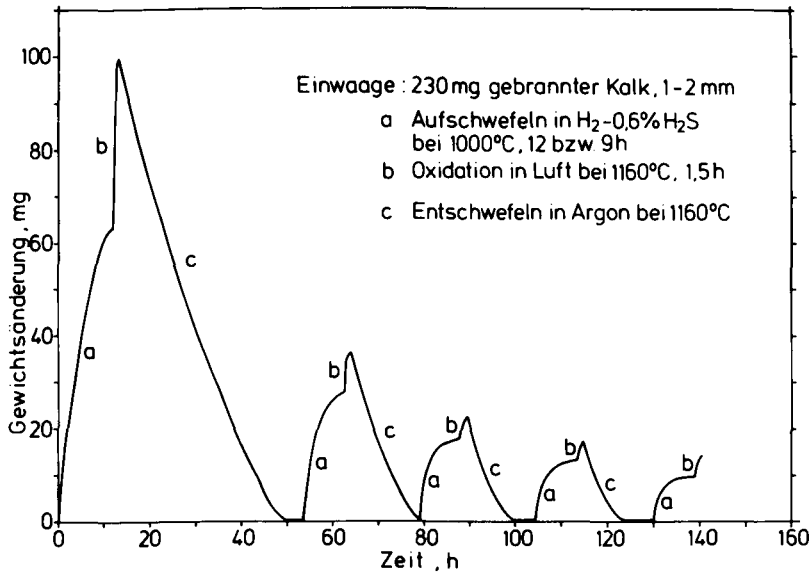


Bild 2:

Aufschwefelung und Regeneration von  $\text{CaO}$ -Teilchen im thermogravimetrischen Versuch. Die Reaktivität nimmt ab.

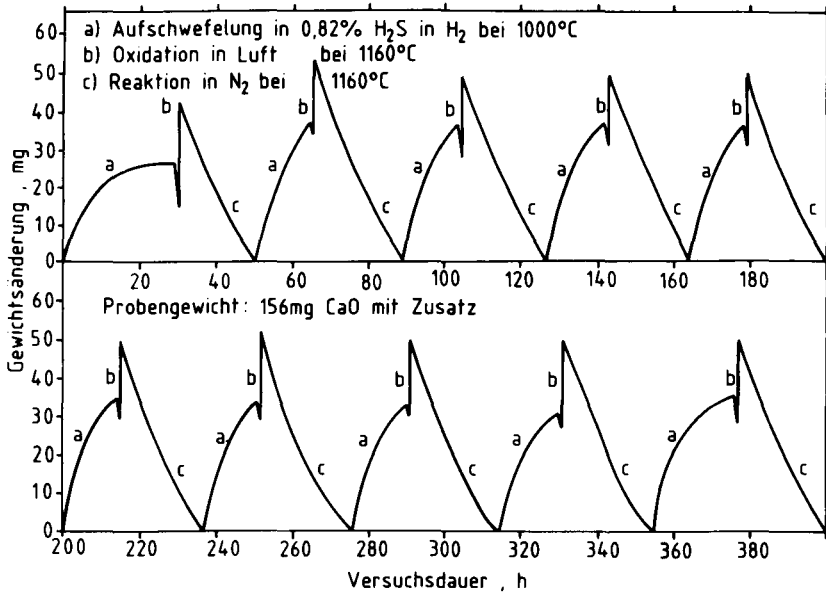


Bild 3:

Aufschwefelung und Regeneration von Pellets aus modifiziertem Kalk im thermogravimetrischen Versuch. Die Reaktivität bleibt über viele Zyklen erhalten.

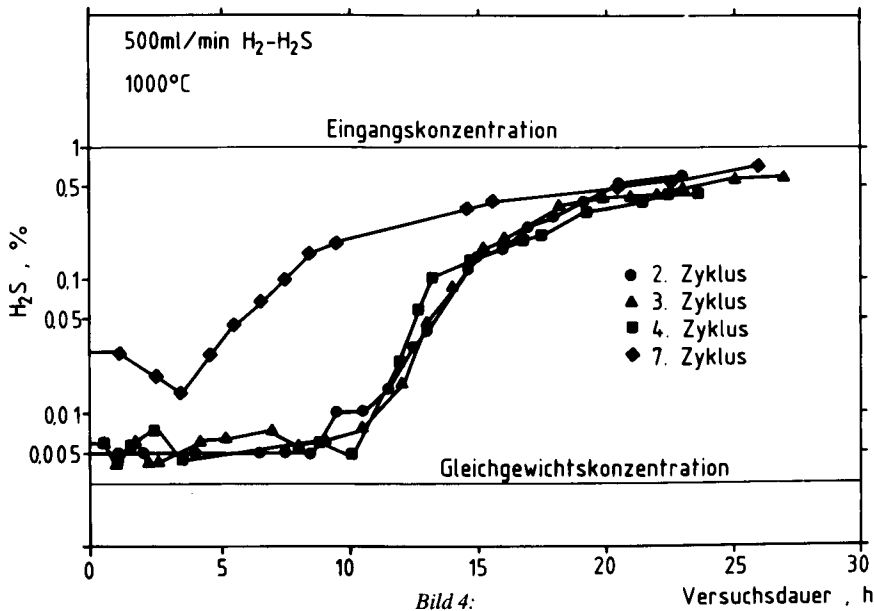


Bild 4:  
 $H_2S$ -Gehalte im Gas am Ausgang des Reinigungsreaktors während der Entschwefelungsphase bei Verwendung des Absorbers aus modifiziertem Kalk.

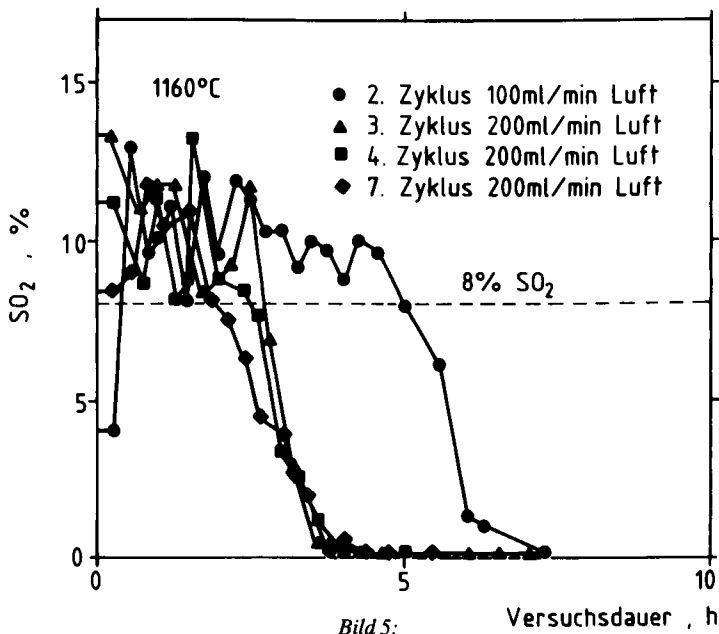


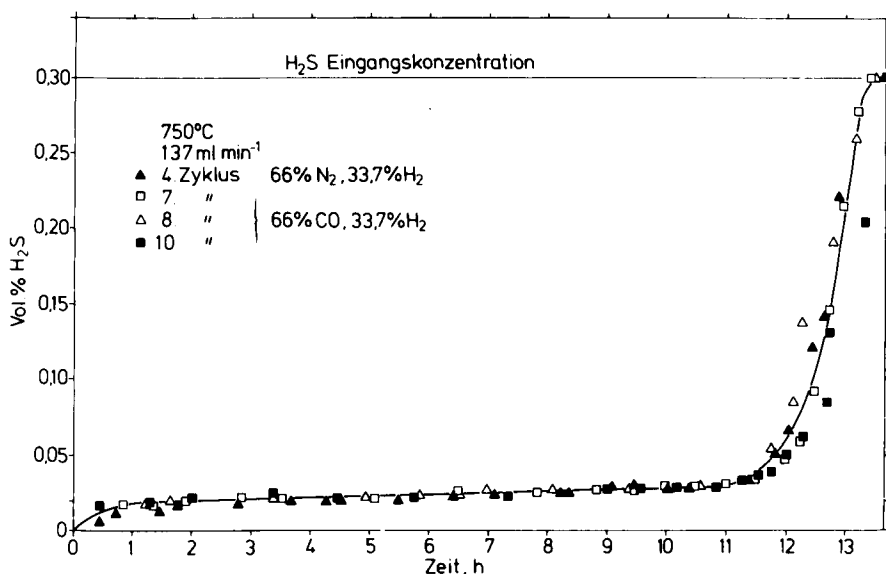
Bild 5:  
 $SO_2$ -Gehalte im Gas am Ausgang des Reinigungsreaktors während der Regenerationsphase bei Verwendung des Absorbers aus modifiziertem Kalk.

In **Bild 5** sind die zugehörigen  $\text{SO}_2$ -Gehalte der Oxidationsphase dargestellt. Am Anfang liegen die  $\text{SO}_2$ -Gehalte zwischen 8 und 13 %, sind also für eine Weiterverarbeitung des Gases (z. B. Schwefelsäureherstellung) ausreichend hoch. Sie sinken ab, wenn etwa die Hälfte des Schwefels abgebaut ist (ca. 3 Stunden bei 200 ml Luft/min). Bei der anschließenden Spülung mit Stickstoff kann der Restschwefel abgebaut werden. Allerdings sind die  $\text{SO}_2$ -Gehalte unter 0.5 %, und bis zur vollständigen Regeneration muß man 100 oder mehr Stunden spülen.

Die Untersuchungen zeigen, daß durch Zusätze die Reaktivität von „Kalk“ über viele Zyklen aufrecht erhalten werden kann. Von Nachteil ist immer bei der Verwendung von Kalk, daß an die Oxidationsphase eine weitere Phase unter niedrigem Sauerstoffpartialdruck (Inertgas, Vakuum) anzuschließen ist, in welcher das anoxidierte Material zu Ende reagiert und die sehr langsam verläuft. Zur Zeit wird versucht, Zusätze zu finden, mit denen diese Reaktion beschleunigt werden kann.

### Heißentschwefelung mit Kupfer

Es wurden kupferhaltige Pellets entwickelt, mit denen die Entschwefelung des Kohlegases nach der Reaktion



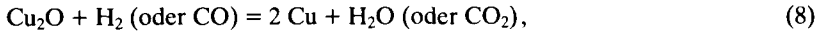
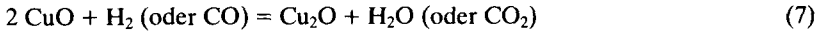
**Bild 6:**

*H<sub>2</sub>S-Gehalte im Gas am Ausgang des Reinigungsreaktors während der Entschwefelungsphase bei Verwendung des kupferhaltigen Absorbers.*

erfolgt. Die Regeneration ist einfach. Sie geschieht nach den bekannten Röstreaktionen

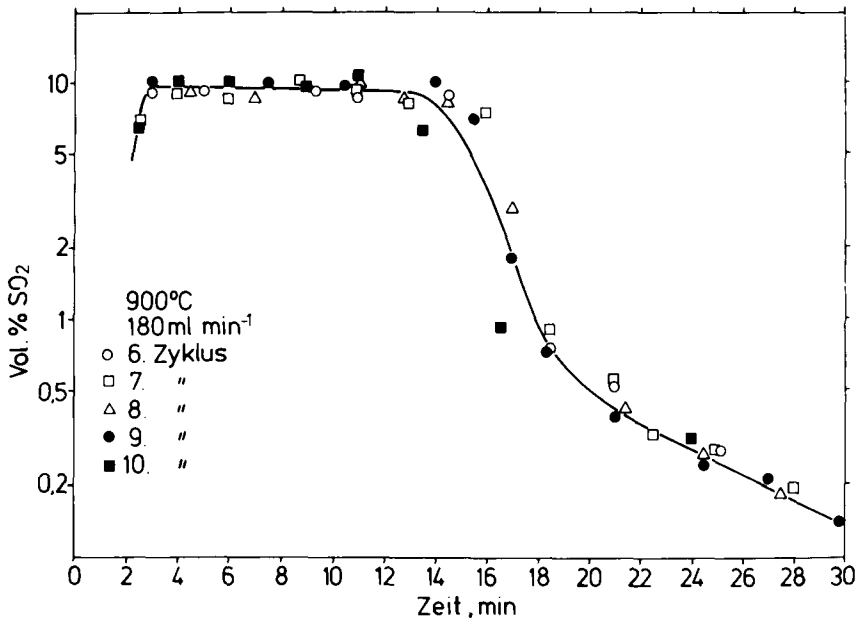


Anschließend wird reduziert entsprechend



und das Material ist wieder im Anfangszustand.

**Bild 6** zeigt den  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt am Ausgang des Festbettreaktors als Funktion der Zeit während der Entschwefelungsphase für die Zyklen 4, 7, 8 und 10. Über die meiste Zeit ist der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt kleiner als 0.03%, d.h. das Gas mit anfangs 0.3%  $\text{H}_2\text{S}$  wurde zu mehr als 90% entschwefelt. Der Durchbruch erfolgt scharf innerhalb von ca. 15% der Reaktionszeit. Die entsprechenden  $\text{SO}_2$ -Gehalte während der Oxidationsphase zeigt **Bild 7**. Es werden ca. 10%  $\text{SO}_2$  erreicht, und dieses Niveau bleibt über die Hälfte der Oxidationszeit erhalten. Die Oxidationsphase ist kurz gegenüber der Entschwefelungs-



**Bild 7:**

*$\text{SO}_2$ -Gehalte im Gas am Ausgang des Reinigungsreaktors während der Oxidationsphase bei Verwendung des kupferhaltigen Absorbers.*



phase, weil der Schwefelgehalt des Gases viel höher ist. Die Untersuchung der Pellets nach dem Versuch zeigte keine sichtbare Veränderung. Es ist also zu folgern, daß man reduzierendes Gas mit Absorber aus Kupfer in inerte Matrix effektiv entschwefeln kann, daß der Regenerationsprozeß einfach ist und die Reaktivität des Absorbers über viele Zyklen unverändert bleibt. Diese Arbeit ist veröffentlicht in Met. Trans. B 18B (1987) 603–609.